

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2003年 3月 3日

出願番号
Application Number:

特願2003-055493

[ST.10/C]:

[JP2003-055493]

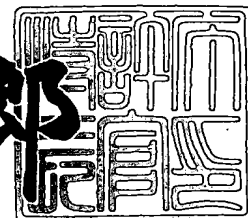
出願人
Applicant(s):

川鉄鉱業株式会社

2003年 4月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3031030

【書類名】 特許願

【整理番号】 KJ03002

【提出日】 平成15年 3月 3日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B22F 1/02
H01G 4/12

【発明の名称】 表面処理金属超微粉、その製造方法、導電性金属ペースト及び積層セラミックコンデンサ

【請求項の数】 8

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区新浜町 1 番地 川鉄鋳業株式会社
技術研究所内

【氏名】 内田 守重

【特許出願人】
【識別番号】 000200301
【氏名又は名称】 川鉄鋳業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100079175
【弁理士】
【氏名又は名称】 小杉 佳男

【選任した代理人】
【識別番号】 100094330
【弁理士】
【氏名又は名称】 山田 正紀

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 006840
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1、

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9000423

【包括委任状番号】 9107355

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 表面処理金属超微粉、その製造方法、導電性金属ペースト及び積層セラミックコンデンサ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Y、Zr 及び La からなる群から選ばれた 1 以上の元素の硫黄含有化合物が金属超微粉の表面に存在することを特徴とする表面処理金属超微粉。

【請求項 2】 前記硫黄含有化合物の存在量は、該硫黄含有化合物に含まれる元素の合計量及び該硫黄含有化合物に含まれる S の量がそれぞれ金属超微粉全体に対して 0.05～6 質量% 及び 0.04～4 質量% であることを特徴とする請求項 1 記載の表面処理金属超微粉。

【請求項 3】 前記金属超微粉が Ni、Cu、Ag、Mo、W、Co 又は Ta であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の表面処理金属超微粉。

【請求項 4】 前記金属超微粉が Ni に、V、Cr、Nb、Mo、Ta、W、Zr、Y、La、Mg、Ti、Ba 及び Ca から成る群から選ばれた 1 または 2 以上の元素を含有する合金粉末であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の表面処理金属超微粉。

【請求項 5】 前記金属超微粉が Cu に、V、Cr、Nb、Mo、Ta、W、Zr、Y、La、Mg、Ti、Ba 及び Ca からなる群から選ばれた 1 または 2 以上の元素を含有する合金粉末であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の表面処理金属超微粉。

【請求項 6】 金属超微粉を液中に分散させたスラリーに、Y、Zr 及び La の硫酸塩からなる群から選ばれた 1 種以上を含む水溶液を添加し、前記金属超微粉表面に Y、Zr、La からなる群から選ばれた 1 以上の元素の硫黄含有化合物を形成する表面処理を施すことを特徴とする表面処理金属超微粉の製造方法。

【請求項 7】 前記請求項 1～5 のいずれかの表面処理金属超微粉を用いて作製されたことを特徴とする導電性金属ペースト。

【請求項 8】 前記請求項 1～5 のいずれかの表面処理金属超微粉を内部電極として用いて作製されたことを特徴とする積層セラミックコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は導電ペーストフィラや積層セラミックコンデンサの内部電極用に用られる、表面処理した金属超微粉、その製造方法、導電性金属ペースト及び積層セラミックコンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】

積層セラミックコンデンサの内部電極に用いられる金属超微粉は、例えば平均粒子径が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ で粒子形状がほぼ球形の純度の高い金属粉であって、化学的気相反応によって製造され、有機樹脂等のバインダを加えて、ペースト化して使用される。

【0003】

ペーストはスクリーン印刷などにより、セラミックグリーンシート上に薄層に塗布される。そのようなセラミックグリーンシートと内部電極層とが数百にも積層されたものを、脱脂工程、焼結工程、焼成工程を経て、積層セラミックコンデンサを製造する。ここで平均粒子径は個数基準分布の体面積平均径(d_3)をしめす。

【0004】

最近の積層セラミックコンデンサは小型で大容量化を達成させるために、内部電極層を伴ったセラミックグリーンシートの積層数を数百から1000層にまで増加させる必要がある。この技術を完成させるために、内部電極層の厚みを従来の $3 \mu\text{m}$ であるものから $1.5 \mu\text{m}$ 以下にする必要がある。そのため、内部電極層の材料である金属超微粉の粒度分布のD90は出来る限り小さいことが望まれている。ここに、D90とは金属超微粉の粒度分布を測定し、個数基準で表された粒度分布における累積90%での粒子径を言う。

【0005】

平均粒子径が従来の $0.4 \mu\text{m}$ 程度から、さらに細かい $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 程度である金属超微粉が使用されるようになってきた。これは平均粒子径が細かい

金属超微粉の粒度分布のD90が小さくなる理由からである。さらに平均粒子径が細かい金属超微粉を用いた金属ペーストで作成した電極膜の表面粗さが従来の0.4 μm 程度の金属超微粉を用いた金属ペーストで作成した電極膜の表面粗さよりも平滑になり、電極の部分的な電流集中を防止できることも平均粒子径が小さい金属微粉を使うようになった理由である。

【0006】

一般に金属微粒子は、粒子径が小さいために、特異な性質を示す。特に、表面状態が活性であるために、低温度域(200~300℃)で酸化反応による酸化膨張が生じたり、低温領域(400から500℃)から熱収縮が開始され、セラミック誘電体や電極形成に悪影響を及ぼすという問題がある。

【0007】

具体的には、金属超微粉粒子が、脱脂工程での酸化雰囲気による酸化膨張によりクラックを発生させる。さらに、焼成工程での電極膜形成時に熔融金属の表面張力による球状化によって金属内部電極が局部的に厚膜化されることがあげられる。特に後者の場合には、電極膜の均一な薄膜化が阻害され、内部電極膜として必要な面積が確保できず電気容量が到達しない。厚膜化した部分は周囲の金属が集積して形成されるため、電極としての被覆面積が減少することを意味する。著しく厚膜化が進んだ場合には、途切れた島状に点在するかたちとなる。つまり、電氣的に絶縁された部分となり、電極膜としては無効な部分となる。また凸部状に厚膜化される場合には、セラミックシート層を突き抜けてしまい電極が短絡した不良品となる。またたとえ突き抜けない場合でも、電極間距離が短くなることによって、部分的な電流集中が発生し、積層セラミックコンデンサの寿命劣化原因となる。

【0008】

そのため、現状では脱脂工程における温度と酸素濃度の管理を厳しく制御すること、および金属ペースト中に共材とよばれる誘電体組成と類似した材料を添加することによって、熱収縮の開始温度を高温化させるなどして、この問題に対処している。

【0009】

しかし、従来よりも平均粒径がさらに細かい $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 程度の金属超微粉が使用されるようになると、その金属超微粉の酸化特性や熱収縮特性の改善が必要とされる。

【0010】

積層セラミックコンデンサ焼成の際にセラミック基材と内部電極材料の熱収縮の相違に起因して発生するデラミネーションやクラック等の欠陥を改善する技術がある（例えば、特許文献1参照。）。この技術は、表面を酸化処理したNi粒子表面上に TiO_2 、 MnO_2 、 Cr_2O_3 、……などの酸化物が存在する複合Ni微粉末である。この微粉末は金属塩が含まれる水溶液を添加した後、酸もしくはアルカリでpHを調整する湿式処理によって製造される。

【0011】

上記の技術をもってしても脱脂工程での酸化雰囲気による金属超微粉の酸化膨張および焼成工程での電極膜形成時の熔融金属表面張力による球状化によって、金属内部電極が厚膜化されることは改善できない。

【0012】

【特許文献1】

特開平11-343501号公報（第2-4頁）

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

従来、積層セラミックコンデンサ製造の際の脱脂工程での金属超微粉の酸化膨張、および焼成工程での電極膜形成時の熔融金属表面張力による球状化を改善した金属超微粉が要求されているが、従来、そのような要求を満足する金属超微粉は存在しなかった。

【0014】

本発明は、金属超微粉の耐酸化性向上と電極膜形成時の熔融金属表面張力による球状化が原因となって生じる金属内部電極膜の厚膜化の改善を図ることを目的とする。つまり積層セラミックコンデンサ製造の脱脂工程雰囲気における金属超微粉の酸化増量の低減、電極膜形成時の熔融金属表面張力の低下によって、均一で薄膜化された電極膜形成の確保を可能とする金属超微粉を提供する。

【0015】

さらに、上記金属超微粉を用いて作製される導電性ペーストおよび上記金属超微粉を内部電極として用いて作製される積層セラミックコンデンサを提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記目的を達成するためになされたもので、その技術手段は、金属超微粉の表面にY、Zr及びLaからなる群から選ばれた元素の硫黄含有化合物が1種以上存在することを特徴とする表面処理金属超微粉を提供する。ここに、硫黄含有化合物とは硫化物または S_xO_y であらわされる原子団を含む化合物であり、 S_xO_y であらわされる原子団とは、 SO_2 （スルホニル基）、 SO_3 （亜硫酸基）、 S_2O_3 （チオ硫酸基）、 SO_4 （硫酸基）のいずれかであるものとする。

【0017】

本発明者は、金属超微粉の表面にY、Zr及びLaからなる群から選ばれた元素の硫黄含有化合物の1種以上を存在させることによって、酸化雰囲気での金属超微粉の酸化増量が抑制されることを見出した。これはY、Zr及びLaからなる群から選ばれた元素の硫黄含有化合物の1種以上を表面に均一に形成させることにより、金属超微粉の表面自由エネルギーを安定化させ、かつ金属超微粉表面への酸素の供給を遮断、抑制することにより、耐酸化性が向上することによるものと考えられる。

【0018】

さらに、本発明では、Y、Zr及びLaからなる群から選ばれた元素の硫黄含有化合物が存在すると、 $1000^{\circ}C$ 以上の電極膜形成時の熔融金属表面張力が低下することを見出した。このY、Zr及びLaからなる群から選ばれた元素の硫黄含有化合物の存在により、均一で薄膜化された電極膜形成を確保することが可能となる。

【0019】

前記硫黄含有化合物の存在量は、該硫黄含有化合物に含まれる元素の合計量及

び該硫黄含有化合物に含まれるSの量がそれぞれ金属超微粉全体に対して0.05～6質量%及び0.04～4質量%とすると、金属超微粉表面全体に均一に被覆されるので、効果的な範囲であり、好適である。ここで金属超微粉全体とは表面処理を施す前の金属超微粉量の全部をいう。

【0020】

硫黄含有化合物に含まれるY、Zr、Laの合計量が金属超微粉全体に対して0.05質量%未満、または硫黄含有化合物に含まれるSの量が金属超微粉全体に対して0.04質量%未満では金属超微粉表面全体に前記硫黄含有化合物層が被覆されず、耐酸化性も十分に得られない。

【0021】

一方、硫黄含有化合物に含まれるY、Zr、Laの合計量が金属超微粉全体に対して6質量%を越えるか、または硫黄含有化合物に含まれるSの量が金属超微粉全体に対して4質量%を超えると酸素の供給を遮断、抑制するのに必要な皮膜層数を十分超えているため、さらに被覆量が増加したことによる効果が小さく経済的でない。

【0022】

一層好ましくは、硫黄含有化合物に含まれるY、Zr、Laの合計量が金属超微粉全体に対して0.5～1.5質量%の範囲である。

【0023】

前記金属超微粉としては、Ni、Cu、Ag、Mo、W、Co又はTaである金属超微粉が好適である。

【0024】

また、前記金属超微粉がNiに、V、Cr、Nb、Mo、Ta、W、Zr、Y、La、Mg、Ti、Ba及びCaから成る群から選ばれた1または2以上の元素を含有する合金粉末である金属超微粉は優れている。

【0025】

さらに、前記金属超微粉がCuに、V、Cr、Nb、Mo、Ta、W、Zr、Y、La、Mg、Ti、Ba及びCaからなる群から選ばれた1または2以上の元素を含有する合金粉末であると好適である。

【0026】

また、これらの表面処理金属超微粉は、金属超微粉を液中に分散させたスラリーに、Y、Zr及びLaの硫酸塩からなる群から選ばれた1種以上を含む水溶液を添加し、前記金属超微粉表面にY、Zr及びLaからなる群から選ばれた1以上の元素の硫黄含有化合物を形成する表面処理を施すことにより製造することができる。

【0027】

この金属超微粉は導電ペースト用金属原料として好ましく、積層セラミックコンデンサの内部電極に用いられる。

【0028】

本発明において金属超微粉には、平均粒子径が0.1～1.0 μ mで粒子形状がほぼ球形の純度の高い金属粉が適切な材料であり、化学的気相反応、すなわち、金属塩化物を気化後、H₂などで還元して、金属粉を得る方法で製造することが好ましい。

【0029】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して本発明の実施の形態について説明する。図1は本発明の金属超微粉製造工程10を例示したフロー図である。

【0030】

金属超微粉精製工程（金属超微粉水スラリー）11は、化学的気相反応によって製造された平均粒子径が0.1～1.0 μ mで粒子形状がほぼ球形の純度の高い金属超微粉の精製工程である。この工程では金属超微粉の原料である金属塩化物の残留分を除去精製して金属超微粉水スラリーを得る。

【0031】

次に、Y、Zr及びLaからなる群から選ばれた1以上の元素の硫黄含有化合物を形成する表面処理工程12では、まず金属超微粉水スラリー（50%質量濃度）をホモミキサ等を用いて予備分散処理を実施し、水中における金属超微粉の凝集体を一次粒子にまで分散させる。

【0032】

次いで、Y、Zr及びLaから選ばれた1種以上の硫黄含有化合物を含む水溶液を添加する。このとき、水溶液の添加量は、該水溶液中のY、Zr、Laの合計量が、金属超微粉の総質量の0.05～6質量%となるようにするのがよい。水溶液を添加された金属超微粉水スラリーを、温度15℃±5℃で、ホモミキサー等で混合処理を実施する。すると金属超微粉の表面にY、Zr及びLaからなる群から選ばれた1以上の元素の硫黄含有化合物が均一に形成される。

【0033】

この表面処理工程で重要なことは、Y、Zr及びLaから選ばれる1以上の元素を硫黄含有化合物として確実に必要量を被覆させることである。すなわち、添加した水溶液中にある硫酸イオン等が、上記元素の硫黄含有化合物を形成するのに使われることが必要なので、硫酸イオンを中和反応などで上記硫黄含有化合物の形成に寄与しないアルカリ硫酸塩などに変えてしまってはならない。中和反応などでアルカリ硫酸塩が生成されると、金属超微粉の表面で反応する硫酸イオン等が消滅してしまう。

【0034】

前記特許文献1記載の技術では、金属微粉末は金属塩が含まれる水溶液を添加した後、酸もしくはアルカリでpHを調整される。硫酸塩を用いて処理した場合には水酸化ナトリウムでpHを調整する。これでは中和反応により硫酸ナトリウムが生成されてしまい、金属超微粉の表面にY、Zr、Laの硫化物または S_xO_y であらわされる原子団を含む化合物を形成させることはできない。またたとえ生成したとしても、有効量を確保することができない。

【0035】

次に、ろ過工程13では、Y、Zr、Laの共含有化合物を形成する表面処理工程を経た金属超微粉スラリーを、遠心分離機または加圧ろ過機などのろ過装置で脱水処理を実施し、脱水ケーキを得る。脱水ケーキは乾燥工程14で、減圧状態で温度80～200℃で乾燥して表面処理金属超微粉を得る。

【0036】

金属超微粉の表面は、化学的気相反応製造装置から取り出すときに、大気中にさらされる。従って、すでに酸化皮膜が形成されている。この金属超微粉が精製

工程で水中に分散されると、金属超微粉表面にOH基が生成される。このOH基と添加硫酸塩が反応してY、Zr、Laの硫黄含有化合物皮膜が生成されることが考えられる。

【0037】

本発明の導電性金属ペーストは、金属粉として、本発明による表面処理金属超微粉を使用することに特徴がある。有機バインダ、溶剤および無機添加物は、従来用いられているものを使用することができる。例えば、本発明による金属超微粉100質量部に、ターピネオールに12質量%のエチルセルロースを含有させたバインダ樹脂溶液10質量部を添加し、攪拌機で1時間分散処理を行う。その後、3本ロールミルを5回パスさせたものをカートリッジフィルタ式加圧ろ過装置でろ過処理を行った後、ニッケル粉が約45質量%になるように粘度調整を行い、導電ペーストが得られる。

【0038】

本発明の積層セラミックコンデンサは、内部電極に用いられる導電性金属ペーストの金属粉が、本発明による表面処理金属超微粉であることに特徴があるもので、従来の製造原料および製造方法によって製造することができる。

【0039】

例えば、所定の組成からなるセラミックグリーンシートをドクターブレード法でPETフィルムに印刷して製造する。グリーンシートの厚みは、小型で大容量化用であるため、 $2\sim 10\mu\text{m}$ であることが望ましい。このセラミックグリーンシート上に導電性金属ペーストをスクリーン印刷法で塗布乾燥させる。電極厚みは乾燥後の膜厚が $2\mu\text{m}$ 以下になるように塗布量を調整する。金属換算質量で $0.7\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下になるように導電ペーストを塗布すると、目標とする $2\mu\text{m}$ 以下の膜厚が得られる。

【0040】

そして、導電性金属ペーストが塗布されたセラミックグリーンシートを複数積層し、熱プレス成型を実施した後、この積層成形体を所定のサイズに切断して1個の積層セラミックコンデンサの原型を作製する。

【0041】

この原型を乾燥炉を用いて大気中280～300℃で2～3時間脱脂処理した後、非酸化性雰囲気中で1100～1300℃で2～3時間焼成する。焼成後酸素分圧が20～30ppmの雰囲気中で、900～1100℃で2時間再酸化処理を行い、積層セラミック焼成体を得られる。得られた積層セラミック焼成体の各端に外部電極として銅ペーストを塗布して内部電極と電氣的に接続し、積層セラミックコンデンサを得ることができる。

【0042】

【実施例】

以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

(実施例1～2)

化学的気相反応によって製造された、平均粒子径が0.2 μ mで粒子形状がほぼ球形の純度の高いNi超微粉の精製工程11後のニッケル水スラリー（50%質量濃度）を10L用意する。これをホモミキサー（特殊機化工業製）を用いた予備処理を行い、次いで、 $Y_2(SO_4)_3$ をY含有量がNi超微粉質量に対して1質量%となる質量を含む水溶液を3L作製する。作製した $Y_2(SO_4)_3$ 水溶液を予備処理後のNi超微粉水スラリーに添加した後、回転数8000rpmで分散処理を15℃±5℃で60分間実施した。その後、窒素による加圧ろ過を行った後、真空乾燥機で温度170℃で12時間乾燥を行い、表面処理金属超微粉を得た。

【0043】

得られた表面処理金属超微粉から導電性金属ペーストを作製した。作製方法は3本ロールミルを用いて混練分散を実施した。導電性金属ペーストの添加物は、有機バインダーとしてエチルセルロースをターピネオールに溶解させたもの、無機添加物としてチタン酸バリウム（堺化学製BT-01）、溶剤としてターピネオールとブチルカルビトールを用いた。導電性金属ペーストの組成を表1に示した。

【0044】

【表 1】

| 組成物 | 組成比率 (質量%) |
|-----------------|------------|
| 金属超微粉 | 43.0 |
| チタン酸バリウム(BT-01) | 8.6 |
| エチルセルロース | 2.5 |
| ターピネオール | 23 |
| ブチルカルビトール | 22.9 |

【0045】

作製した導電性金属ペーストを用いて、積層セラミックコンデンサを作製した。セラミック材料はX7R特性材を用いて、グリーンシート厚みを約 $7\mu\text{m}$ とした。積層セラミックコンデンサの外形寸法は幅 1.6mm 、長さ 3.2mm 、厚さ約 1mm が目標であるが、積層数により変動する。誘電体セラミック層の積層数は100層とした。積層された導電性金属ペーストが塗布されたセラミックグリーンシートを、熱プレス成型機を用いて圧力 $800\text{kg}/\text{cm}^2$ (8GPa)で積層成形体を作製した。この積層成形体を所定の上記のサイズに切断して1個の積層セラミックコンデンサの原型を作製した。

【0046】

この原型を乾燥炉を用いて大気中 300°C で2時間保持して脱脂処理後、非酸化性雰囲気（酸素分圧 $10^{-14}\%$ ）で 1250°C で2時間焼成し、焼成後、酸素分圧が $20\sim 30\text{ppm}$ の雰囲気で 1050°C で2時間再酸化処理を行い、積層セラミック焼成体を得られた。得られた積層セラミック焼成体の各端に外部電極として銅ペーストを塗布し内部電極と電気的に接続し、積層セラミックコンデンサを得られた。

【0047】

耐酸化性を確認するため、脱脂条件の設定温度を 300°C 、 350°C の2水準を実施した。

【0048】

(実施例3)

化学的気相反応によって製造された、平均粒子径が $0.2\ \mu\text{m}$ で粒子形状がほぼ球形の純度の高いNi超微粉で、 $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ をY含有量がNi超微粉質量に対して5質量%となる質量を含む水溶液を添加した以外は実施例1と同様にして評価した。

【0049】

(実施例4)

化学的気相反応によって製造された、平均粒子径が $0.2\ \mu\text{m}$ で粒子形状がほぼ球形の純度の高いNi超微粉で、 $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ をY含有量がNi超微粉質量に対して6質量%となる質量を含む水溶液を添加した以外は実施例1と同様にして評価した。

【0050】

(実施例5)

化学的気相反応によって製造された、平均粒子径が $0.2\ \mu\text{m}$ で粒子形状がほぼ球形の純度の高いNi超微粉で、 $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ をY含有量がNi超微粉質量に対して0.05質量%となる質量を含む水溶液を添加した以外は実施例1と同様にして評価した。

【0051】

(実施例6)

化学的気相反応によって製造された、平均粒子径が $0.2\ \mu\text{m}$ で粒子形状がほぼ球形の純度の高いNi超微粉で、 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ をZr含有量がNi超微粉質量に対して1質量%となる質量を含む水溶液を添加した以外は実施例1と同様にして評価した。

【0052】

(実施例7)

化学的気相反応によって製造された、平均粒子径が $0.2\ \mu\text{m}$ で粒子形状がほぼ球形の純度の高いNi超微粉で、 $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ をLa含有量がNi超微粉質量に対して1質量%となる質量を含む水溶液を添加した以外は実施例1と同様にして評価した。

【0053】

(実施例 8)

化学的気相反応によって製造された、平均粒子径が $0.2\ \mu\text{m}$ で粒子形状がほぼ球形の純度の高い Cu 超微粉で、 $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ を Y 含有量が Cu 超微粉質量に対して 1 質量%となる質量を含む水溶液を添加した以外は実施例 1 と同様に評価した。

【 0 0 5 4 】

(実施例 9)

化学的気相反応によって製造された、平均粒子径が $0.2\ \mu\text{m}$ で粒子形状がほぼ球形の純度の高い Ag 超微粉で、 $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ を Y 含有量が Ag 超微粉質量に対して 1 質量%となる質量を含む水溶液を添加した以外は実施例 1 と同様に評価した。

【 0 0 5 5 】

(実施例 10)

化学的気相反応によって製造された、平均粒子径が $0.2\ \mu\text{m}$ で粒子形状がほぼ球形の純度の高い Mo 超微粉で、 $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ を Y 含有量が Mo 超微粉質量に対して 1 質量%となる質量を含む水溶液を添加した以外は実施例 1 と同様に評価した。

【 0 0 5 6 】

(実施例 11)

化学的気相反応によって製造された、平均粒子径が $0.2\ \mu\text{m}$ で粒子形状がほぼ球形の純度の高い W 超微粉で、 $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ を Y 含有量が W 超微粉質量に対して 1 質量%となる質量を含む水溶液を添加した以外は実施例 1 と同様に評価した。

【 0 0 5 7 】

(実施例 12)

化学的気相反応によって製造された、平均粒子径が $0.2\ \mu\text{m}$ で粒子形状がほぼ球形の純度の高い Co 超微粉で、 $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ を Y 含有量が Co 超微粉質量に対して 1 質量%となる質量を含む水溶液を添加した以外は実施例 1 と同様に評価した。

【 0 0 5 8 】

(実施例 1 3)

化学的気相反応によって製造された、平均粒子径が $0.2 \mu\text{m}$ で粒子形状がほぼ球形の純度の高い T a 超微粉で、 $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ を Y 含有量が T a 超微粉質量に対して 1 質量% となる質量を含む水溶液を添加した以外は実施例 1 と同様にして評価した。

【 0 0 5 9 】

(実施例 1 4)

化学的気相反応によって製造された、平均粒子径が $0.2 \mu\text{m}$ で粒子形状がほぼ球形の純度の高い N i - C r 超微粉で、 $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ Y 含有量が N i - C r 超微粉質量に対して 1 質量% となる質量を含む水溶液を添加した以外は実施例 1 と同様にして評価した。

【 0 0 6 0 】

(実施例 1 5)

化学的気相反応によって製造された、平均粒子径が $0.2 \mu\text{m}$ で粒子形状がほぼ球形の純度の高い N i - M o 超微粉で、 $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ を Y 含有量が N i - M o 超微粉質量に対して 1 質量% となる質量を含む水溶液を添加した以外は実施例 1 と同様にして評価した。

【 0 0 6 1 】

(実施例 1 6)

化学的気相反応によって製造された、平均粒子径が $0.2 \mu\text{m}$ で粒子形状がほぼ球形の純度の高い N i - T a 超微粉で、 $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ を Y 含有量が N i - T a 超微粉質量に対して 1 質量% となる質量を含む水溶液を添加した以外は実施例 1 と同様にして評価した。

【 0 0 6 2 】

(実施例 1 7)

化学的気相反応によって製造された、平均粒子径が $0.2 \mu\text{m}$ で粒子形状がほぼ球形の純度の高い N i - W 超微粉で、 $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ を Y 含有量が N i - W 超微粉質量に対して 1 質量% となる質量を含む水溶液を添加した以外は実施例 1 と

同様にして評価した。

【 0 0 6 3 】

(実施例 1 8)

化学的気相反応によって製造された、平均粒子径が $0.2 \mu\text{m}$ で粒子形状がほぼ球形の純度の高い Ni-Mg 超微粉で、 $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ を Y 含有量が Ni-Mg 超微粉質量に対して 1 質量% となる質量を含む水溶液を添加した以外は実施例 1 と同様にして評価した。

【 0 0 6 4 】

(実施例 1 9)

化学的気相反応によって製造された、平均粒子径が $0.2 \mu\text{m}$ で粒子形状がほぼ球形の純度の高い Cu-Ta 超微粉で、 $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ を Y 含有量が Cu-Ta 超微粉質量に対して 1 質量% となる質量を含む水溶液を添加した以外は実施例 1 と同様にして評価した。

【 0 0 6 5 】

(実施例 2 0)

化学的気相反応によって製造された、平均粒子径が $0.2 \mu\text{m}$ で粒子形状がほぼ球形の Cu-W 超微粉で、 $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ を Y 含有量が Cu-W 超微粉質量に対して 1 質量% となる質量を含む水溶液を添加した以外は実施例 1 と同様にして評価した。

【 0 0 6 6 】

(比較例 1 ~ 2)

化学的気相反応によって製造された、平均粒子径が $0.2 \mu\text{m}$ で粒子形状がほぼ球形の純度の高い Ni 超微粉で、本発明の硫酸塩金属被覆処理を施さない微粉を用いた以外は実施例 1 と同様にして評価した。つまり無処理で従来品となる。ただし耐酸化性を確認するため、積層セラミックコンデンサ試作時の脱脂条件の設定温度を 300°C 、 350°C の 2 水準を実施した。

【 0 0 6 7 】

(比較例 3)

化学的気相反応によって製造された、平均粒子径が $0.4 \mu\text{m}$ で、粒子形状が

ほぼ球形の純度の高いNi超微粉で、本発明の硫酸塩金属被覆処理を施さない微粉を用いた以外は実施例1と同様にして評価した。つまり無処理で従来品となる。

【0068】

(比較例4)

化学的气相反応によって製造された、平均粒子径が $0.2\mu\text{m}$ で粒子形状がほぼ球形の純度の高いCu超微粉で本発明の硫酸塩金属被覆処理を施さない微粉を用いた以外は実施例1と同様にして評価した。つまり無処理で従来品となる。

【0069】

以上の実施例1～20及び比較例1～4の粉体特性及び積層セラミックコンデンサ試作評価について表2にまとめて示した。

【0070】

【表 2】

| | 金属 種類 | 平均 粒径 | 添加 硫酸塩 | 添加 元素 含有量 | 硫黄 含有量 | 同定さ れた SxOy | 粉体特性 | | | | 積層セラミックコンデンサ試作評価 | | | | | | | |
|--------|----------|----------|--------------------------------|-----------------|-----------|-------------------|------|----|------------|----|------------------|----|-----|----|----------|-----|-------------|--|
| | | | | | | | 耐酸化性 | | | | 薄膜化 | | 均一性 | | 脱脂 条件 | | クラック 発生数 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | 酸化増量 | | 酸化開始 温度 | | 電極膜厚 | | 被覆率 | | 温度 | 脱脂後 | 焼成後 | |
| | — | μm | — | 質量% | 質量% | | % | 評価 | ℃ | 評価 | μm | 評価 | % | 評価 | ℃ | 個 | 個 | |
| 実施例 1 | Ni | 0.2 | Y ₂ SO ₄ | 1 | 0.2 | SO ₄ | 3 | ◎ | 310 | ○ | 1.0 | ○ | 95 | ○ | 300 | 0 | 0 | |
| 実施例 2 | Ni | 0.2 | Y ₂ SO ₄ | 1 | 0.2 | SO ₄ | 3 | ◎ | 310 | ○ | 1.0 | ○ | 95 | ○ | 350 | 0 | 0 | |
| 実施例 3 | Ni | 0.2 | Y ₂ SO ₄ | 5 | 1.0 | SO ₄ | 0.5 | ◎ | 320 | ○ | 1.0 | ○ | 95 | ○ | 300 | 0 | 0 | |
| 実施例 4 | Ni | 0.2 | Y ₂ SO ₄ | 6 | 1.2 | SO ₄ | 0.45 | ◎ | 321 | ○ | 1.0 | ○ | 95 | ○ | 300 | 0 | 0 | |
| 実施例 5 | Ni | 0.2 | Y ₂ SO ₄ | 0.05 | 0.04 | SO ₄ | 10 | ○ | 290 | △ | 1.3 | ○ | 90 | ○ | 300 | 0 | 0 | |
| 実施例 6 | Ni | 0.2 | ZrSO ₄ | 1 | 0.2 | SO ₄ | 5 | ◎ | 305 | ○ | 1.0 | ○ | 93 | ○ | 300 | 0 | 0 | |
| 実施例 7 | Ni | 0.2 | LaSO ₄ | 1 | 0.2 | SO ₄ | 4 | ◎ | 307 | ○ | 1.0 | ○ | 93 | ○ | 300 | 0 | 0 | |
| 実施例 8 | Cu | 0.2 | Y ₂ SO ₄ | 1 | 0.2 | SO ₄ | 9 | ○ | 300 | ○ | 1.2 | ○ | 90 | ○ | 300 | 0 | 0 | |
| 実施例 9 | Ag | 0.2 | Y ₂ SO ₄ | 1 | 0.2 | SO ₄ | 7 | ○ | 300 | ○ | 1.2 | ○ | 90 | ○ | 300 | 0 | 0 | |
| 実施例 10 | Mo | 0.2 | Y ₂ SO ₄ | 1 | 0.2 | SO ₄ | 5 | ◎ | 302 | ○ | 1.1 | ○ | 90 | ○ | 300 | 0 | 0 | |
| 実施例 11 | W | 0.2 | Y ₂ SO ₄ | 1 | 0.2 | SO ₄ | 4 | ◎ | 306 | ○ | 1.1 | ○ | 90 | ○ | 300 | 0 | 0 | |
| 実施例 12 | Co | 0.2 | Y ₂ SO ₄ | 1 | 0.2 | SO ₄ | 5 | ◎ | 300 | ○ | 1.1 | ○ | 90 | ○ | 300 | 0 | 0 | |
| 実施例 13 | Ta | 0.2 | Y ₂ SO ₄ | 1 | 0.2 | SO ₄ | 3 | ◎ | 306 | ○ | 1.1 | ○ | 90 | ○ | 300 | 0 | 0 | |
| 実施例 14 | Ni-Cr | 0.2 | Y ₂ SO ₄ | 1 | 0.2 | SO ₄ | 2 | ◎ | 315 | ○ | 1.1 | ○ | 94 | ○ | 300 | 0 | 0 | |
| 実施例 15 | Ni-Mo | 0.2 | Y ₂ SO ₄ | 1 | 0.2 | SO ₄ | 2 | ◎ | 314 | ○ | 1.1 | ○ | 94 | ○ | 300 | 0 | 0 | |
| 実施例 16 | Ni-Ta | 0.2 | Y ₂ SO ₄ | 1 | 0.2 | SO ₄ | 1.5 | ◎ | 317 | ○ | 1.1 | ○ | 95 | ○ | 300 | 0 | 0 | |
| 実施例 17 | Ni-W | 0.2 | Y ₂ SO ₄ | 1 | 0.2 | SO ₄ | 1.5 | ◎ | 318 | ○ | 1.1 | ○ | 95 | ○ | 300 | 0 | 0 | |
| 実施例 18 | Ni-Mg | 0.2 | Y ₂ SO ₄ | 1 | 0.2 | SO ₄ | 2 | ◎ | 313 | ○ | 1.1 | ○ | 95 | ○ | 300 | 0 | 0 | |
| 実施例 19 | Cu-Ta | 0.2 | Y ₂ SO ₄ | 1 | 0.2 | SO ₄ | 5 | ◎ | 300 | ○ | 1.1 | ○ | 93 | ○ | 300 | 0 | 0 | |
| 実施例 20 | Cu-W | 0.2 | Y ₂ SO ₄ | 1 | 0.2 | SO ₄ | 3 | ◎ | 304 | ○ | 1.1 | ○ | 93 | ○ | 300 | 0 | 0 | |
| 比較例 1 | Ni | 0.2 | なし | 0 | 0.01 | なし | 14 | | 230 | × | 1.5 | × | 80 | △ | 300 | 13 | 20 | |
| 比較例 2 | Ni | 0.2 | なし | 0 | 0.01 | なし | 14 | | 230 | × | 1.7 | × | 75 | × | 350 | 30 | 30 | |
| 比較例 3 | Ni | 0.4 | なし | 0 | 0.01 | なし | 10 | | 250 | × | 1.8 | × | 70 | × | 300 | 6 | 10 | |
| 比較例 4 | Cu | 0.2 | なし | 0 | 0.01 | なし | 18 | | 200 | × | 2.0 | × | 68 | × | 300 | 30 | 30 | |

【0071】

表 2 中に示した各評価方法及び表 2 中の評価欄に記載した記号は以下に示す通りである。

[耐酸化性の評価方法]

測定装置：TG/DTA（セイコー I n s 社製 6300R 型）

測定条件：

試料質量：30.00～36.00mg

温度範囲：24.0～900.0℃

昇温速度：5℃／分

保持温度：350℃

保持時間：120min

測定雰囲気：空気（圧縮空気・乾燥処理）

流量：200ml／min

耐酸化性は、等速昇温後に350℃に到達後、350℃に120分保持した後の熱質量変化で評価した。酸化開始温度は、熱質量増加分が+0.2質量%相当の温度で評価した。

【0072】

図2に時間に対する熱質量変化を示した（左側座標軸）。曲線1は比較例1を示し、曲線2は本発明の実施例1である。両者とも温度増加とともに熱質量変化が大きくなるが、実施例は比較例に比して熱質量変化が大幅に減少し、耐酸化性が改善されていることがわかる。曲線3は、右側座標軸による温度推移を示すものである。

【0073】

〔耐酸化性の評価基準〕

| | |
|---------------|---|
| 熱質量変化量：6%未満 | ◎ |
| 6%以上12%未満 | ○ |
| 12%以上14%未満 | △ |
| 14%以上 | × |
| 酸化開始温度：260℃未満 | × |
| 260℃以上300℃未満 | △ |
| 300℃以上 | ○ |

〔脱脂工程後の金属超微粉の酸化膨張の評価〕

脱脂工程後の積層体を各試料30個ずつ樹脂で固めて研磨し、倍率400倍の金属顕微鏡観察を実施し、クラック発生数を計数した。

〔内部電極膜の薄膜化と均一性の評価〕

焼成後のセラミック焼結体を各試料30個ずつ樹脂で固めて研磨し、倍率400倍の金属顕微鏡観察を実施し、電極膜厚を測定した。さらに断面写真から電極

膜の被覆率を求め、均一性を評価した。被覆率は1層当りの電極層部分の長さを誘電体層の長さで除した値を20層分の平均値を算出して用いた。

【0074】

(薄膜化評価基準)

電極膜の膜厚：1.5 μm 未満・・・・・・・・○

1.5 μm 以上・・・・・・・・×

(電極膜の均一性評価基準)

電極膜の被覆率：90%以上・・・・・・・・○

80%以上90%未満・・・・△

80%未満・・・・・・・・×

[硫化物および SxOy であらわされる原子団を含む金属化合物の確認]

実施例で得られた金属超微粉表面の硫酸化物の存在はフーリエ変換赤外分光分析装置 (FT-IR) で確認した。図3に実施例1の測定結果を示した。波数 (カイザー) が $1210 \sim 1040 \text{ cm}^{-1}$ の位置に強い吸収度の吸収帯を示し、これは硫酸基 (SO_4^{2-}) のピークと一致する。図4は比較例1を示すもので、波数 $1210 \sim 1040 \text{ cm}^{-1}$ には吸収帯がみられなかった。

【0075】

さらに、図5は硫酸イットリウム試薬の測定結果を示すもので、波数が $1210 \sim 1040 \text{ cm}^{-1}$ に強い吸収帯を示している。図6は酸化イットリウム試薬の測定結果を示すもので、波数 $1210 \sim 1040 \text{ cm}^{-1}$ には吸収帯が見られなかった。以上の結果から実施例1の表面には硫酸基 (SO_4^{2-}) を含む皮膜の存在を同定することができた。

【0076】

[添加元素含有量]

実施例で得られた金属超微粉に含有されるY、Zr、Laの含有量及び硫黄含有量はICP定量分析法で定量した。

【0077】

[発明の効果]

本発明によれば、金属超微粉の耐酸化性が改善されて脱脂工程雰囲気における

金属超微粉の酸化増量が低減し、脱脂工程後の酸化膨張によるクラック発生がなくなり、かつ電極膜の薄膜化と膜厚均一化が可能になることによるショート不良率の減少と耐電圧特性の向上が図れる。電子部品分野において、ショート不良率の減少と耐電圧特性の向上が図られることは製品規格を満足する製品歩留まりが向上する。これは不良品による産業廃棄物の減少となり、環境問題の点からも極めて価値が高い。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の金属超微粉の製造工程のフロー図である。

【図 2】

熱質量測定結果を示すグラフである。

【図 3】

実施例 1 の表面処理金属超微粉の表面存在物質のフーリエ変換赤外分光スペクトルの例を示すチャートである。

【図 4】

比較例 1（無処理）の金属超微粉表面存在物質のフーリエ変換赤外分光スペクトルの例を示すチャートである。

【図 5】

硫酸イットリウム試薬のフーリエ変換赤外分光スペクトルの例を示すチャートである。

【図 6】

酸化イットリウム試薬のフーリエ変換赤外分光スペクトルの例を示すチャートである。

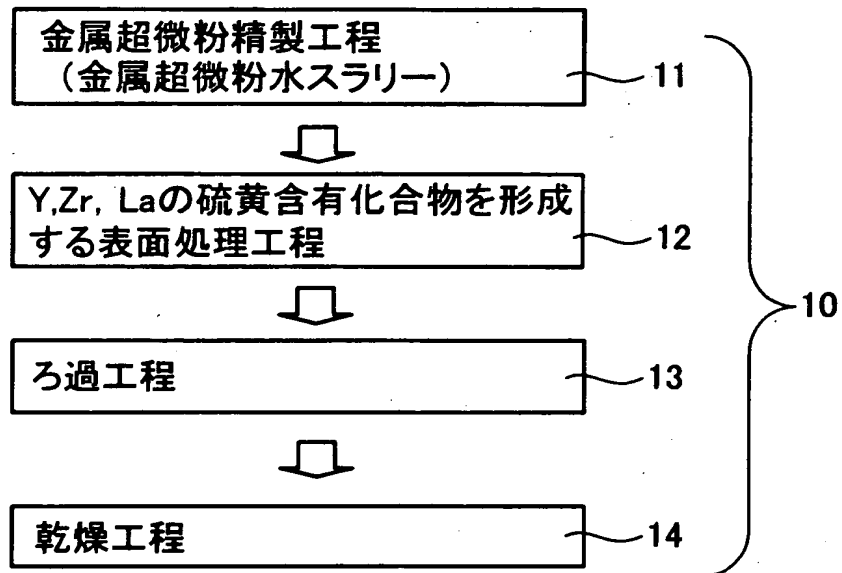
【符号の説明】

- 1 0 金属超微粉製造工程
- 1 1 精製工程
- 1 2 表面処理工程
- 1 3 ろ過工程
- 1 4 乾燥工程

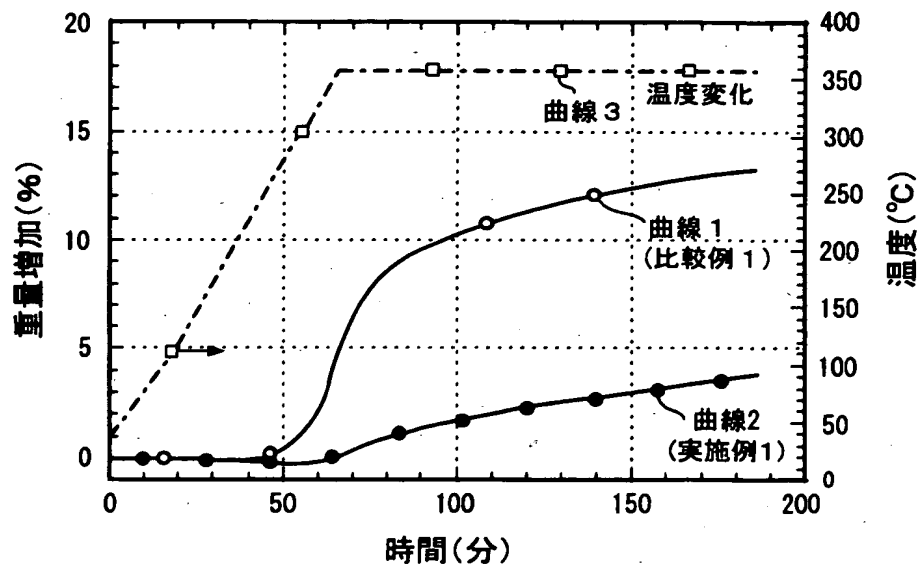
【書類名】

図面

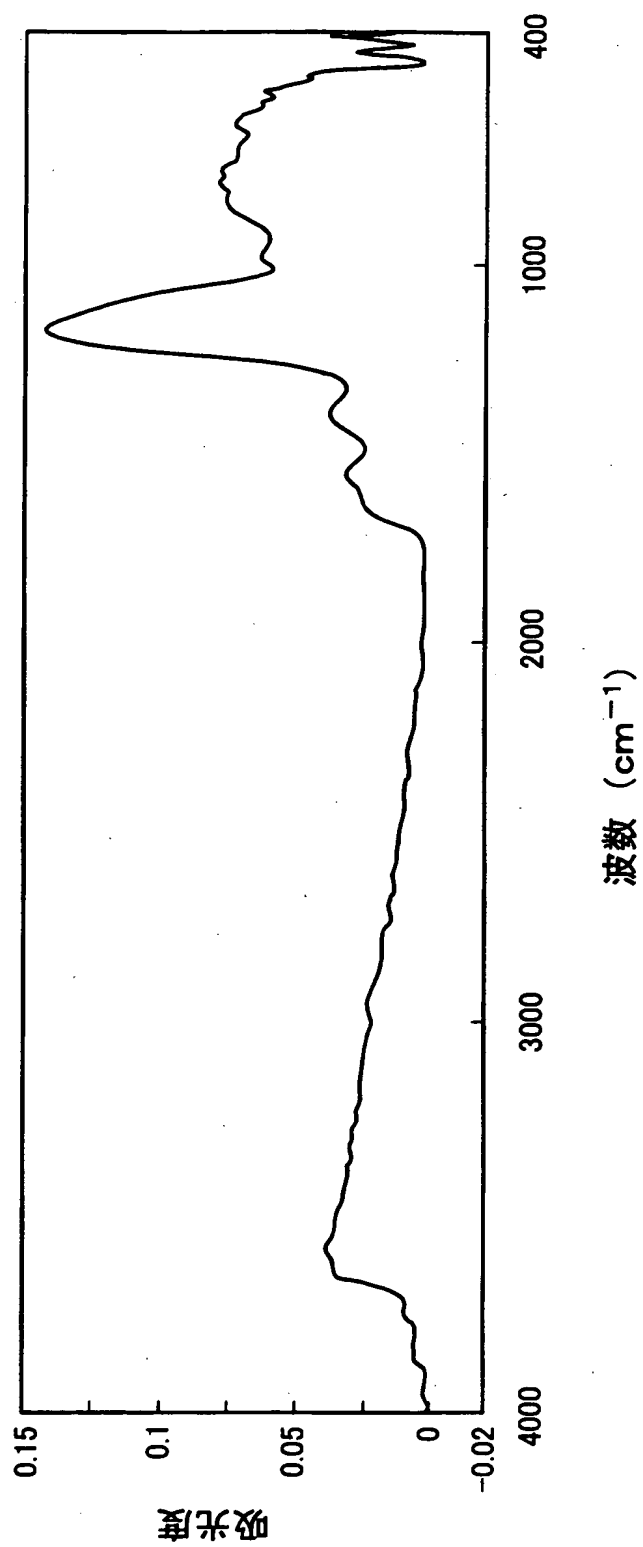
【図 1】



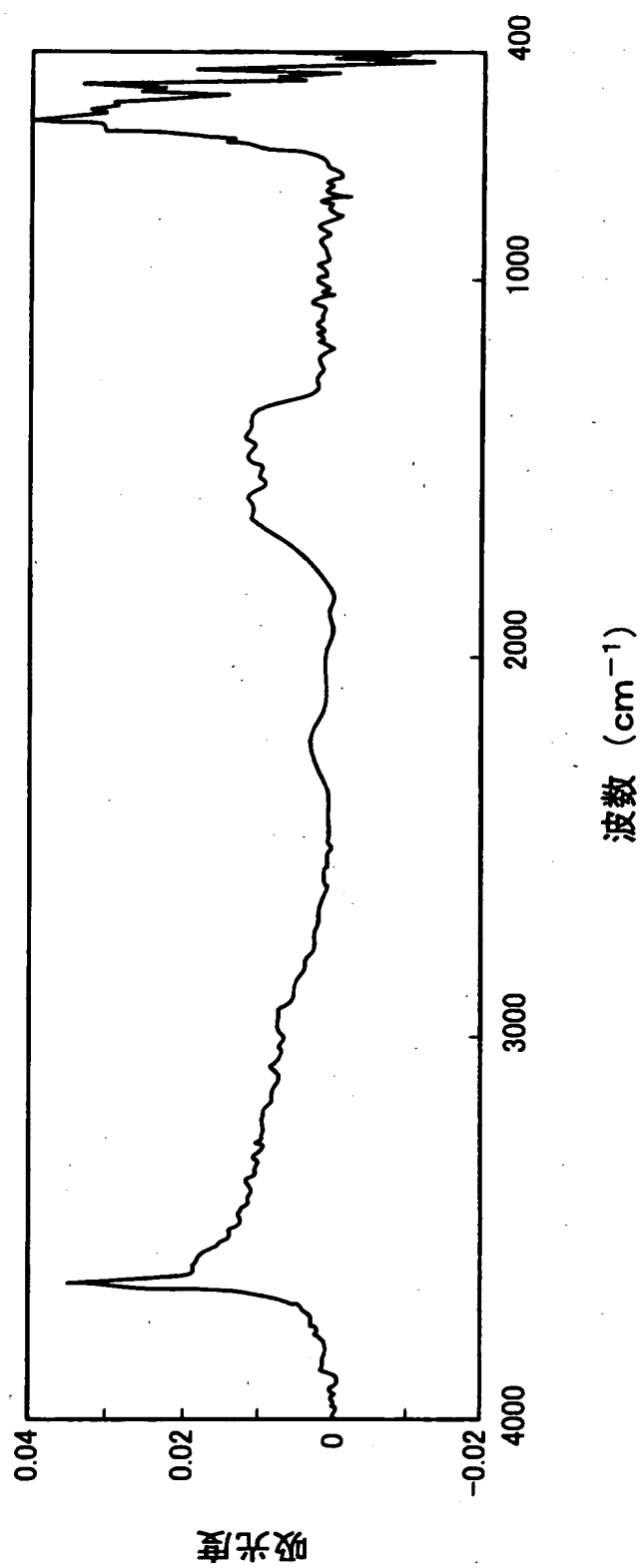
【図 2】



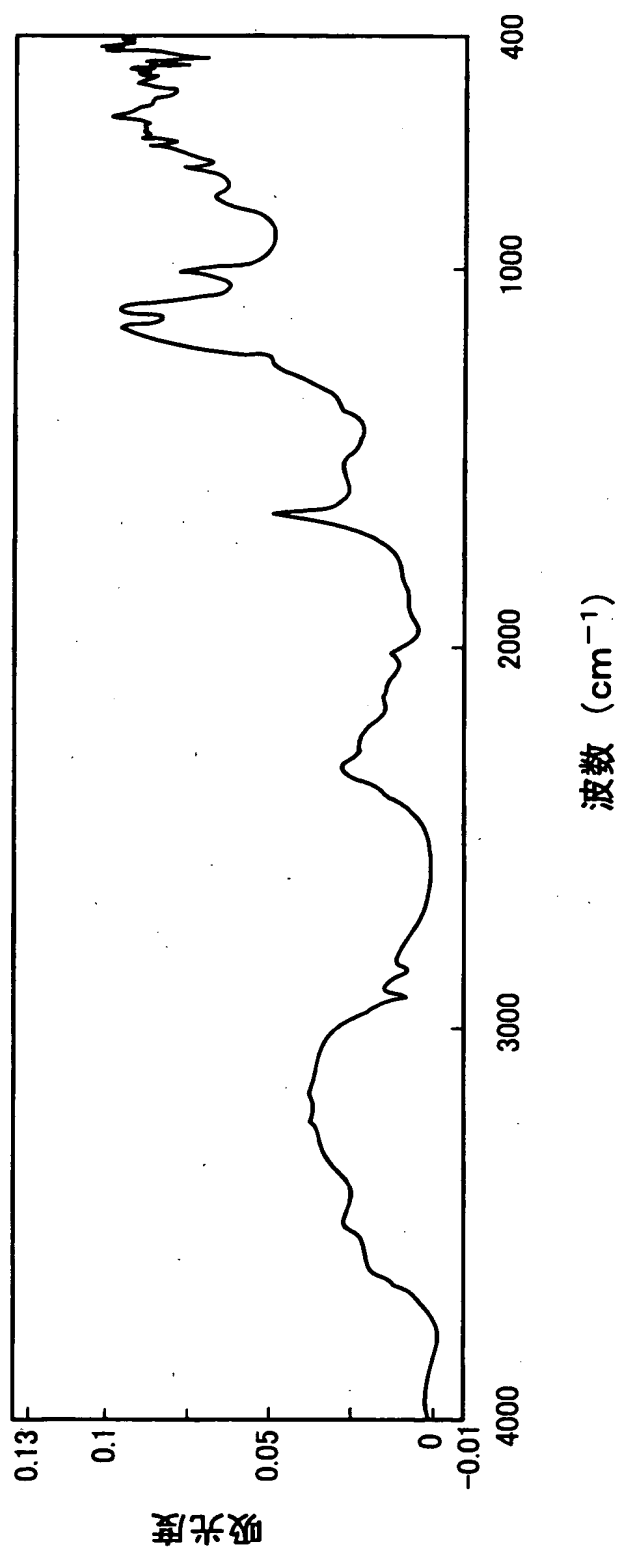
【図 3】



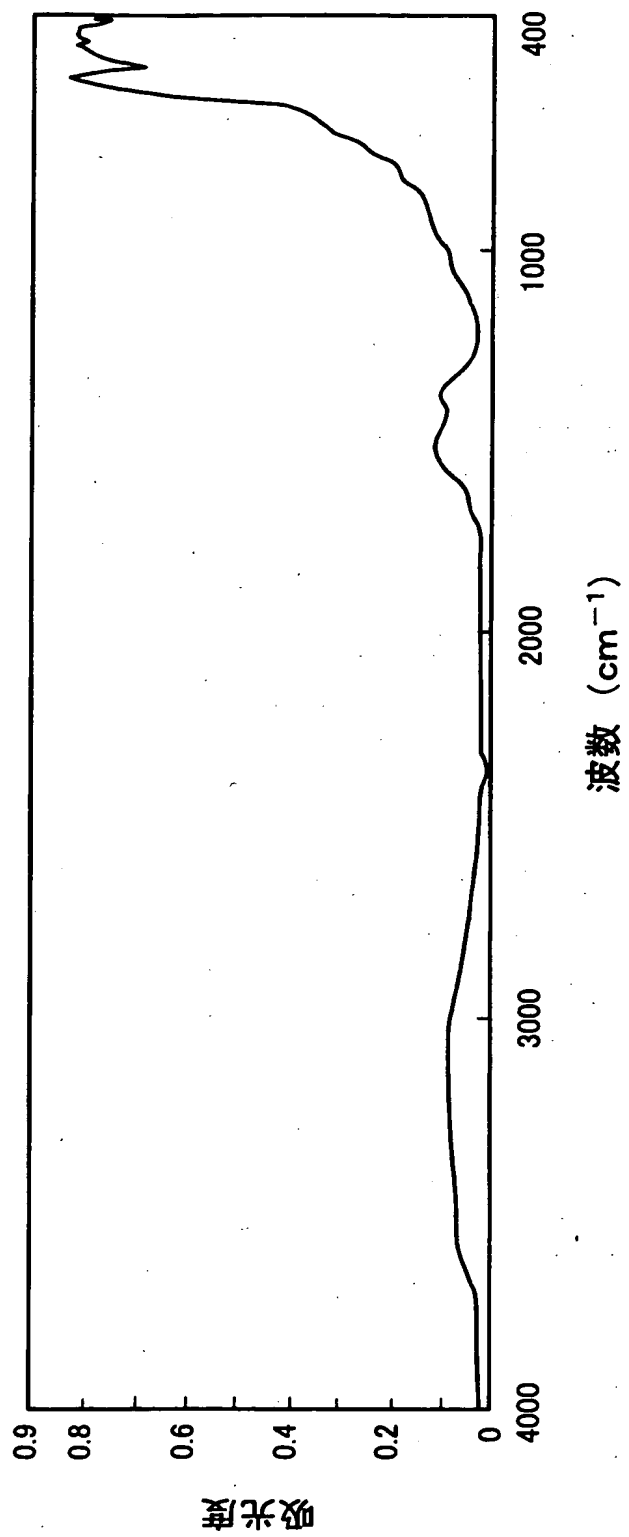
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 金属超微粉の耐酸化性向上と電極膜形成時の熔融金属表面張力による球状化による金属内部電極膜の厚膜化の改善を図る。

【解決手段】 金属超微粉の表面に Y、Z r、L a からなる群から選ばれた元素の硫黄含有化合物が 1 種以上存在する金属超微粉であって、金属超微粉精製工程 1 1 で分散させたスラリーに、Y、Z r 及び L a の硫酸塩からなる群から選ばれた 1 種以上を含む水溶液を添加し、金属粒子表面に上記化合物を形成する表面処理工程 1 2、ろ過工程 1 3、乾燥工程 1 4 を経て製造される。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000200301]

1. 変更年月日 1998年12月25日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都台東区蔵前2丁目17番4号
氏 名 川鉄鉱業株式会社